

**B2****Abrasion-resistant coating compositions containing hydrolised silanes and aluminium compounds; coated articles resistant to abrasion and shocks**






**Patent number:** EP0614957  
**Publication date:** 1994-09-14  
**Inventor:** VANEECKHOUTTE PHILIPPE (FR); LECLAIRE YVES (FR); ROBERT ANNE (FR)  
**Applicant:** ESSILOR INT (FR)  
**Classification:**  
- **international:** C09D183/06; C08J7/04; C08K5/00  
- **european:** C08K13/02; C09D183/06  
**Application number:** EP19940400476 19940307  
**Priority number(s):** FR19930002649 19930308

**Also published as:**

 JP7047613 (A)  
 FR2702486 (A1)  
 FI941092 (A)  
 BR9400834 (A)  
 EP0614957 (B1)

more &gt;&gt;

**Cited documents:**

 FR2383220  
 US4355135  
 FR2663036  
 EP0035609  
 JP4045129

**Report a data error here****Abstract of EP0614957**

Curable composition for antiabrasion coating, including the constituents A - a hydrolysate of an epoxytrialkoxysilane, B - a hydrolysate of a silane of formula (I) in which each of T<1> and T<2> produces an OH group by hydrolytic treatment and Z<1> and Z<2> are unreactive organic groups, C - colloidal silica, D - a specific aluminium catalyst, E - optionally, an organic solvent whose boiling point is between 70°C and 140°C, and the corresponding coated articles, optionally treated against reflections.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑪ Numéro de publication : **0 614 957 A1**

⑫

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt : **94400476.1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **C09D 183/06, C08J 7/04,  
C08K 5/00**

㉔ Date de dépôt : **07.03.94**

③① Priorité : **08.03.93 FR 9302649**

④③ Date de publication de la demande :  
**14.09.94 Bulletin 94/37**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT  
SE**

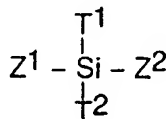
⑦① Demandeur : **ESSILOR INTERNATIONAL Cie  
Générale d'Optique  
147 rue de Paris  
F-94220 Charenton le Pont (FR)**

⑦② Inventeur : **Vaneeckhoutte, Philippe  
35, rue Louis Braille  
F-77100 Meaux (FR)  
Inventeur : Leclaire, Yves  
1, allée de Rabutin-Chantal  
F-77380 Combs-la-Ville (FR)  
Inventeur : Robert, Anne  
11, Square de l'Eau Vive  
F-94000 Créteil (FR)**

⑦④ Mandataire : **Casalonga, Axel  
BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE  
Morassistrasse 8  
D-80469 München (DE)**

⑤④ **Compositions de revêtement antiabrasion à base d'hydrolysats de silanes et de composés de l'aluminium, et articles revêtus correspondants résistant à l'abrasion et aux chocs.**

⑤⑦ L'invention a pour objet une composition durcissable pour revêtement anti-abrasion comprenant les constituants  
A - un hydrolysate d'un époxytrialkoxysilane,  
B - un hydrolysate d'un silane de formule (I)



dans laquelle T<sup>1</sup> et T<sup>2</sup> conduisent chacun à un groupement OH par traitement hydrolytique et Z<sup>1</sup> et Z<sup>2</sup> sont des groupements organiques non réactifs,

C - de la silice colloïdale,

D - un catalyseur d'aluminium spécifique,

E - optionnellement, un solvant organique dont le point d'ébullition est compris entre 70°C et 140°C.  
et les articles revêtus correspondants, éventuellement traités anti-reflets.

EP 0 614 957 A1

La présente invention se rapporte au domaine des compositions polysiloxanes thermodurcissables, plus particulièrement celles obtenues par hydrolyse et prépolymérisation d'alkoxysilanes organo-fonctionnels et qui sont susceptibles d'être utilisées pour revêtir et protéger contre l'abrasion des articles en matériau organique, en particulier des lentilles ophtalmiques.

5 Les lentilles ophtalmiques en matériau organique transparent, ou verre organique, plus léger que le verre minéral, sont maintenant d'un usage très répandu. Les verres organiques présentent cependant l'inconvénient d'être plus sensibles à la rayure et à l'abrasion que ne le sont les verres minéraux classiques.

Il est donc usuel de protéger les verres organiques par application sur leur surface d'une composition durcissable par voie thermique ou photochimique conduisant à un revêtement anti-abrasion.

Une technique connue pour former des revêtements anti-abrasion consiste à polymériser des alkoxysilanes en présence de dérivés de l'aluminium.

A titre d'exemple de brevet portant sur cette technique, on peut citer le brevet US 4 211 823, décrivant des compositions renfermant:

- 15 - un hydrolysate d'un silane possédant un groupement époxy et pas moins de deux groupements alkoxy directement liés à l'atome de silicium,
- de fines particules de silice,
- certains chélates d'aluminium,

dans un milieu solvant renfermant plus de 1 % en poids d'eau, et qui sont utilisés pour revêtir des substrats en matière plastique.

Les revêtements obtenus à partir de ces compositions présentent l'inconvénient de fragiliser au niveau mécanique, et plus particulièrement au niveau du choc multidirectionnel, le substrat sur lequel ils sont appliqués.

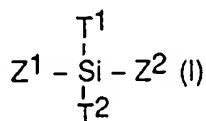
25 En outre, ces revêtements ont une résistance à l'abrasion et à la rayure qui décroît de façon très importante lorsqu'ils sont associés à un revêtement anti-reflets, constituée d'un dépôt de matériaux diélectriques et plus particulièrement d'oxydes métalliques, sur la surface du revêtement anti-abrasion.

La présente invention a pour but de fournir une composition polysiloxane thermodurcissable, renfermant des composés de l'aluminium, pour l'obtention de revêtements résistants à l'abrasion, même lorsque ceux-ci sont associés à une couche anti-reflets, et qui ne fragilisent pas, ou à un degré moindre que les revêtements de l'art antérieur, le substrat sur lequel ils sont appliqués.

La présente invention a encore pour but de fournir une composition stable dans le temps, conduisant, par durcissement, à un revêtement qui, outre les propriétés ci-dessus, possède également la transparence requise pour l'application au domaine optique, une bonne adhérence aux substrats en matériau organique, avec absence de craquelures et de préférence une bonne aptitude à la coloration.

35 Les compositions selon l'invention sont des compositions durcissables pour revêtement anti-abrasion comprenant les constituants suivants:

- A- Un hydrolysate d'un silane comportant un groupement époxy et trois groupements alkoxy, ces derniers étant directement liés à l'atome de silicium,
- B - Un hydrolysate d'un silane de formule (I)



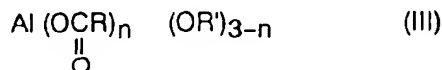
dans laquelle  $T^1$  et  $T^2$  sont des groupements qui, par traitement hydrolytique du silane de formule (I), conduisent chacun à un groupement OH,

50  $Z^1$  et  $Z^2$  sont des groupements organiques liés à l'atome de silicium par une liaison Si-C et qui ne comportent pas de groupement susceptible de réagir avec les silanes hydrolysés présents dans la composition,

C - De la silice colloïdale,

D - Un composé de l'aluminium choisi parmi

- les chélates d'aluminium
- les composés de formule (III) ou (IV)





dans lesquelles

R et R' sont des groupements alkyles à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone,

R'' est un groupement alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement phényle, un groupement

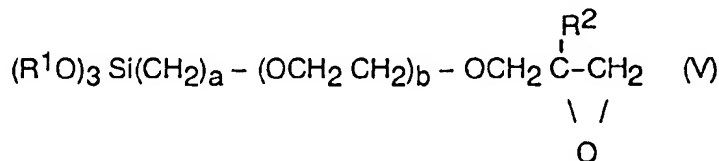


où R a la signification indiquée ci-dessus,

et n est un nombre entier de 1 à 3,

Lorsque le composé de l'aluminium est un chélate d'aluminium, la composition comporte, de préférence, E - un solvant organique dont le point d'ébullition T, à pression atmosphérique est compris entre 70 et 140°C.

Le constituant A de la composition est préférentiellement un hydrolysate d'un époxyxilane répondant à la formule (V)



dans laquelle

R<sup>1</sup> est un groupement alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement un groupement méthyle ou éthyle,

R<sup>2</sup> est un groupement méthyle ou un atome d'hydrogène,

a est un nombre entier de 1 à 6,

b représente 0, 1 ou 2.

Des exemples de tels époxyxilanes sont le γ - glycidoxypropyltriméthoxysilane ou le γ - glycidoxypropyl triéthoxysilane. On utilise préférentiellement le γ - glycidoxypropyl triméthoxysilane.

En ce qui concerne le constituant B, il a été constaté que celui-ci, utilisé en combinaison avec le constituant A, permet de diminuer la rigidité du revêtement final obtenu et d'accroître la résistance aux chocs du verre revêtu correspondant, tout en préservant de bonnes qualités de résistance à l'abrasion.

Pour l'obtention du constituant B, le silane de formule (I) utilisé comporte deux groupements T<sup>1</sup> et T<sup>2</sup>, engagés dans une liaison avec le silicium et qui, par traitement hydrolytique du dit silane, conduisent chacun à un groupement hydroxy, de sorte que le silane de formule (I) hydrolysé est un disilanol.

T<sup>1</sup> et T<sup>2</sup> sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi, par exemple, les atomes de chlore, d'hydrogène, des groupements acyloxy ou préférentiellement, des groupements alkoxy de 1 à 10 atomes de carbone.

Les groupements Z<sup>1</sup> et Z<sup>2</sup> du silane de formule (I), de préférence, ne comportent pas de groupement susceptible de réagir avec les silanes hydrolysés présents dans la composition, tels que des groupements SiOH ou des groupements pontants tels que des groupements époxy.

Z<sup>1</sup> et Z<sup>2</sup> sont choisis préférentiellement et indépendamment l'un de l'autre parmi les groupements alkyles de 1 à 10 atomes de carbone ou les groupements aryle, de 6 à 10 atomes de carbone tels que le groupement phényle.

Des exemples de silanes de formule (I) sont le diméthyltriméthoxysilane, le diméthyltriéthoxysilane, le méthylphényldiméthoxysilane.

Les hydrolysats des silanes sont préparés de façon connue en soi. Les techniques exposées dans le brevet US 4 211 823 peuvent être utilisées. On peut, par exemple, mélanger les silanes et effectuer ensuite l'hydrolyse du mélange.

On préfère en outre utiliser pour l'hydrolyse une quantité d'eau stoechiométrique, c'est à dire une quantité molaire en eau correspondant au nombre de moles de fonctions susceptibles d'engendrer des silanols (par exemple Si O Alkyle, Si Cl, Si H).

Le constituant C de la composition est de la silice colloïdale, c'est à dire de fines particules de silice dont le diamètre est, de préférence, inférieur à 50 mμ en dispersion dans un solvant, préférentiellement alcoolique.

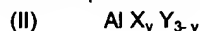
Un exemple d'une telle silice colloïdale est la silice Nissan Sun Colloid Mast qui renferme 30 % de matière solide SiO<sub>2</sub> en suspension dans le méthanol.

Le constituant D est un composé de l'aluminium, qui joue le rôle de catalyseur de durcissement de la composition.

Il est choisi parmi les chélates d'aluminium ou les composés de formules (III) ou (IV) détaillées précédemment.

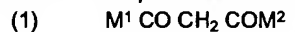
Un chélate d'aluminium est un composé formé en faisant réagir un alcoolate ou un acylate d'aluminium avec des agents séquestrants exempts d'azote et de soufre, contenant de l'oxygène comme atome de coordination.

Le chélate d'aluminium est de préférence choisi parmi les composés de formule (II)



dans laquelle X est un groupement OL où L est un groupement alkyle de 1 à 10 atomes de carbone,

Y est au moins un coordinaat produit à partir d'un composé de formule (1) ou (2)



dans lesquelles

M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup> et M<sup>4</sup> sont des groupements alkyles de 1 à 10 atomes de carbone

et v prend les valeurs 0, 1 ou 2.

Comme exemples de composés de formule (II), on peut citer l'acétylacétonate d'aluminium, l'éthylacétoacétate bisacétylacétonate d'aluminium, le biséthylacétoacétate acétylacétonate d'aluminium, le di-n-butoxide monoéthylacétoacétate d'aluminium, le diisopropoxyde monométhylacétoacétate d'aluminium.

Comme composés de formule (III) ou (IV), on choisit préférentiellement ceux pour lesquels R' est un groupement isopropyle ou éthyle, R et R'' sont des groupements méthyles.

On peut utiliser comme constituant D un ou plusieurs des composés de formule (II), (III) ou (IV).

Le constituant D est utilisé dans des proportions permettant d'obtenir le durcissement des compositions selon l'invention, en une durée de l'ordre de quelques heures, à des températures de l'ordre de 100°C.

Il est généralement utilisé dans une proportion de 0,1 à 5 % en poids du poids total de la composition.

Lorsque le constituant D est un chélate d'aluminium, la composition comporte de préférence un constituant E qui est un solvant organique dont le point d'ébullition T, à pression atmosphérique, est compris entre 70 et 140°C.

Le constituant E, utilisé préférentiellement lorsque le constituant D est un chélate d'aluminium, peut éventuellement être utilisé lorsque le constituant D est choisi parmi les composés de l'aluminium de formule (III) ou (IV).

Comme constituant E, on peut utiliser l'éthanol, l'isopropanol, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone, le tétrahydropyrane.

Les compositions selon l'invention peuvent également renfermer d'autres solvants organiques (autre le constituant E), de préférence alcooliques, tels que le méthanol, qui servent à ajuster la viscosité des compositions.

On utilise préférentiellement les proportions en poids suivantes pour les différents constituants de la composition :

- de 130 à 230 parties du constituant A
- de 20 à 150 parties du constituant B
- de 30 à 800 parties du constituant C, préférentiellement de 200 à 800
- de 5 à 20 parties du constituant D
- de 20 à 50 parties du constituant E, lorsque le constituant E est présent.

En outre, et d'une manière générale, on préfère les compositions dont l'extrait sec théorique renferme de 5 à 20 % en poids de matières solides provenant du constituant B, préférentiellement de 8 à 16 % en poids, le domaine optimal variant de 10 à 15 % en poids.

Les compositions de l'invention donnant les meilleures propriétés renferment au moins 40 % de matière solide (SiO<sub>2</sub>) provenant du constituant C dans l'extrait sec théorique, de préférence de l'ordre de 50 %.

Par poids en matières solides provenant des constituants A ou B, on entend le poids calculé en unité Q<sub>k</sub> Si O<sub>(4-k)/2</sub> dans lesquelles Q est un groupement organique directement lié à l'atome de silicium par une liaison Si-C et Q<sub>k</sub> Si O<sub>(4-k)/2</sub> provient de Q<sub>k</sub> Si R''<sub>(4-k)</sub> ou Si-R''' engendrant SiOH par traitement hydrolytique, et k désigne 0, 1 ou 2.

Par poids en matières solides provenant du constituant C, on entend le poids en SiO<sub>2</sub>.

Le poids en extrait sec théorique (EST) est le poids total calculé de matières solides provenant des constituants A, B et C, additionné du poids du constituant D.

Les compositions selon l'invention comprennent de préférence au moins 1 % en poids d'eau.

Cette eau peut provenir d'une hydrolyse incomplète des silanes de départ ou de la réaction de condensation des silanols formés au cours de cette hydrolyse.

L'eau peut encore être ajoutée aux compositions, soit directement, soit par l'intermédiaire de solvants or-

ganiques qui contiennent eux-mêmes un certain pourcentage d'eau.

Les compositions peuvent aussi inclure divers additifs tels que des agents tensio-actifs favorisant un meilleur étalement de la composition sur la surface à revêtir, des absorbeurs UV ou des pigments.

Les articles revêtus selon l'invention sont des articles en matériau organique, plus particulièrement ceux utilisés dans le domaine ophtalmique et spécialement en matériau organique obtenu par polymérisation du di(allylcarbonate) de diéthylène glycol ou du di(allyl carbonate) de bis phénol A.

En ce qui concerne la mise en oeuvre, les compositions peuvent être appliquées par toute technique appropriée connue en soi : trempé, centrifugation, notamment.

Elles sont ensuite durcies thermiquement dans une gamme de température variant de 60°C à 200°C.

Les épaisseurs des revêtements durcis varient généralement de 1 à 20  $\mu$ , préférentiellement de 1 à 5  $\mu$ . Après durcissement de la composition, un revêtement anti-reflets peut être formé en surface du revêtement anti-abrasion.

Un revêtement anti-reflets est constitué d'un film mono ou multicouche, de matériaux diélectriques, tels que SiO, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MgF<sub>2</sub> ou des mélanges de ceux-ci, par dépôt sous vide ou par pulvérisation ionique, et il devient ainsi possible d'empêcher l'apparition d'une réflexion à l'interface lentille-air. Dans le cas où la pellicule comprend une seule couche, son épaisseur optique doit être égale à  $\lambda/4$  où  $\lambda$  est une longueur d'onde comprise entre 450 et 650 nm.

Dans le cas d'un film multicouche comportant 3 couches, on peut utiliser une combinaison correspondant à des épaisseurs optiques respectives  $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$ , ou  $\lambda/4 - \lambda/4 - \lambda/4$ .

On peut en outre utiliser un film équivalent formé par plus de deux couches, à la place de l'une quelconque des couches faisant partie des trois couches précitées.

Un des objets de l'invention est donc constitué d'un article en matériau organique, porteur d'un revêtement anti-abrasion tel que décrit précédemment, lui-même revêtu d'au moins une couche anti-reflets.

Les exemples suivants illustrent l'invention de façon plus détaillée mais non limitative.

Pour l'appréciation des propriétés des verres revêtus obtenus dans les exemples on a mesuré :

- la résistance à l'abrasion, par la valeur obtenue au test BAYER pratiqué conformément à la norme ASTM F735.81.

Une valeur élevée au test BAYER correspond à un degré élevé de résistance à l'abrasion.

- La résistance à la rayure par le test à la laine d'acier.

On utilise de la laine d'acier extra fine n° 000 STARWAX.

Avec un morceau de laine d'acier d'environ 3 cm sur 3 cm plié sur lui-même, on effectue 10 aller-retours en frottant le verre revêtu dans le sens des fibres avec une pression constante lors de cette opération. Le verre est ensuite essuyé avec un chiffon sec, puis rincé à l'alcool.

On apprécie ensuite visuellement l'état du verre et l'on attribue une notation en fonction de la graduation suivante:

0 aucune rayure observée

1 verre très peu rayé (0 à 5 rayures)

2 verre peu rayé (jusqu'à 20 rayures)

3 verre assez rayé (jusqu'à 50 rayures)

4 verre très rayé (nombre de rayures supérieur à 50)

5 substrat nu (ORMA®).

- la résistance aux chocs par le test de la chute de bille.

On fait tomber des billes avec une énergie croissante au centre du verre revêtu jusqu'à l'étoilement ou la cassure de celui-ci.

On calcule ensuite l'énergie moyenne de rupture du verre revêtu.

- l'aspect du verre revêtu, effectué par contrôle visuel.

Le classement est le suivant:

bien pour un verre transparent sans aucune imperfection

acceptable pour un verre très légèrement diffusant

non satisfaisant pour un verre diffusant ou présentant des imperfections de surface.

- l'adhérence du revêtement:

Un test d'adhérence est effectué suivant la norme AFNOR 76 FNT 30-038, qui conduit à un classement de 0 à 5 degrés.

Il consiste à entailler le revêtement à l'aide d'un cutter, suivant un réseau quadrillé de lignes d'incision, à appliquer un ruban adhésif au revêtement ainsi quadrillé et à essayer de l'arracher à l'aide de celui-ci.

Les résultats sont considérés comme bons au degré zéro c'est-à-dire que les bords des incisions pratiquées demeurent parfaitement lisses, et aucun des carrés qu'elles délimitent ne se détache, et ceci

même après que la lentille revêtue ait été plongée dans un bain d'eau bouillante pendant 30 minutes.

Les proportions, pourcentages et quantités mentionnés dans les exemples sont des proportions, pourcentages et quantités en poids sauf précision contraire.

Le  $\gamma$  - glycidoxypropyltriméthoxysilane est désigné par GLYMO.

5 Le diméthyl-diéthoxysilane est désigné par DMEDES.

EST signifie extrait sec théorique.

Les épaisseurs des revêtements polysiloxanes durcis, dans les exemples, sont compris entre 2 et 5  $\mu\text{m}$ .

#### **EXEMPLE 1**

10

On fait tomber goutte à goutte 40,85 parties d'acide chlorhydrique 0,1 N dans une solution qui contient 152,6 parties de GLYMO et 24,5 parties de DMEDES.

15 La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 400 parties de silice colloïdale à 30 % dans le méthanol, 150 parties de méthanol, 10 parties d'acétylacétate d'aluminium et 29,8 parties d'éthylcellosolve.

On ajoute à la composition une petite quantité d'agent tensio-actif, améliorant la capacité d'étalement de cette composition.

L'extrait sec théorique de la composition (EST) renferme de l'ordre de 5 % en matière solide provenant du DMEDES hydrolysé.

20 Des lentilles ophtalmiques ORMA® en verre organique constitué d'un polymère de di(allylcarbonate) de diéthylène glycol, d'une épaisseur au centre de 2 mm sont revêtues par dip coating, puis soumises à une pré-cuisson de 15 minutes à 60°C. Elles sont ensuite passées à l'étuve à 100°C pendant 3 heures.

#### **EXEMPLE 2**

25

On fait tomber goutte à goutte 42,9 parties d'acide chlorhydrique 0,1 N dans une solution contenant 135,7 parties de GLYMO et 49 parties de DMEDES.

30 La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 8,8 parties d'acétylacétate d'aluminium, 26,5 parties d'éthylcellosolve, 400 parties de silice colloïdale à 30 % dans le méthanol et 157 parties de méthanol.

On ajoute une petite quantité d'agent tensio-actif.

L'EST de la composition renferme de l'ordre de 10 % en matière solide provenant du DMEDES hydrolysé.

La composition est appliquée sur une lentille ORMA®, d'épaisseur au centre de 2 mm puis traitée de la même façon que dans l'exemple 1.

35

#### **EXEMPLE 3**

On fait tomber goutte à goutte 80,5 parties d'acide chlorhydrique 0,1 N dans une solution contenant 224 parties de GLYMO et 120 parties de DMEDES.

40 La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 718 parties de silice colloïdale à 30 % dans le méthanol, 15 parties d'acétylacétate d'aluminium et 44 parties d'éthylcellosolve.

On ajoute une petite quantité d'agent tensio-actif.

L'EST de la composition renferme de l'ordre de 13 % en matière solide provenant du DMEDES hydrolysé.

45 La composition est appliquée sur une lentille ORMA® d'épaisseur au centre de 2 mm puis traitée de la même façon que dans l'exemple 1.

#### **EXEMPLE 4**

On opère conformément à l'exemple 2, mais en utilisant 100 g de GLYMO et 96 g de DMEDES.

50 L'EST de la composition renferme de l'ordre de 20 % en matière solide provenant du DMEDES hydrolysé.

#### **EXEMPLE 5 (comparatif)**

On fait tomber goutte à goutte 39 parties d'acide chlorhydrique 0,1 N dans 170 parties de GLYMO.

55 La solution hydrolysée est agitée 24 heures à température ambiante puis on ajoute 400 parties de silice colloïdale à 30 % dans le méthanol, 11 parties d'acétylacétate d'aluminium, 33 parties d'éthylcellosolve et 147 parties de méthanol.

Les lentilles revêtues des exemples 1 à 5 sont testées et les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

# EP 0 614 957 A1

En réf, on a indiqué les résultats donnés par une lentille ORMA® non revêtue.

**TABLEAU I**

5		Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4	Ex 5	Ref.
	Laine d'acier	0-0.5	0	0	0.5-1	0	5
	Test chute de bille (E rupture en mJ)	500	569	687	559	383	-
10	Aspect	bien	bien	bien	acceptable	bien	bien
	Adhérence	bonne					

## EXEMPLES 6 à 9

Chacune des lentilles revêtues obtenues dans les exemples 1 à 4 est traitée anti-reflets.  
 Les compositions de revêtement des exemples 6 à 9 correspondent respectivement à celles des exemples 1 à 4.  
 Les lentilles sont traitées anti-reflets par déposition sous vide par la technique d'évaporation d'un film multicouche à base d'oxyde de titane et de silicium d'une épaisseur globale de l'ordre de 250 nm.  
 Les lentilles traitées anti-reflets sont testées et les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

**TABLEAU II**

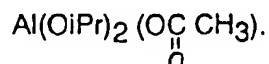
25		Ex 6	Ex 7	Ex 8	Ex 9
	composition correspondant à l'exemple n°	1	2	3	4
	Laine d'acier	0.5-1	0.5-1	0.5-1	0.5-1.5
30	BAYER	2,3	2,9	3,3	2,5
	Aspect	bien	bien	bien	acceptable
	Adhérence	bonne			

## EXEMPLE 10

On fait tomber goutte à goutte 117,6 parties d'acide chlorhydrique 0,1 N dans un mélange de 330,4 parties de GLYMO et 172,8 parties de DMEDES.  
 La solution hydrolysée est agitée pendant 24 heures à température ambiante, puis on ajoute 1066,7 parties de silice colloïdale à 30 % dans le méthanol et 100 parties de méthyléthylcétone.  
 On ajoute une petite quantité d'agent tensio-actif (1,6 partie en poids).  
 La composition obtenue est divisée en deux fractions égales : fraction 1 et fraction 2.  
 La fraction 2 sera utilisée dans l'exemple 11.  
 On ajoute à la fraction 1, 10,74 parties d'acétylacétionate d'aluminium. La composition est ensuite filtrée puis appliquée sur une lentille ORMA®, d'épaisseur au centre de 2 mm puis traitée de la même façon qu'à l'exemple 1.  
 L'énergie de rupture d'une lentille ainsi revêtue est de 540 mJ.

## EXEMPLE 11

On dissout 3,38 parties d'Al(OiPr)<sub>3</sub> dans 20 parties de toluène puis on ajoute une partie d'acide acétique en produisant in situ





Le mélange est ajouté à la fraction 2 de l'exemple 10.

La composition ainsi obtenue est appliquée sur une lentille ORMA®, d'épaisseur au centre de 2 mm puis traitée de la même façon qu'à l'exemple 1.

L'énergie de rupture d'une lentille ainsi revêtue est de 651 mJ.

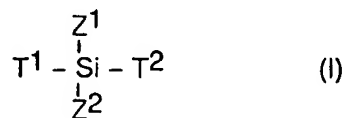
5

## Revendications

### 1. Composition durcissable pour revêtement anti-abrasion comprenant les constituants suivants:

- 10 A - Un hydrolysate d'un silane comportant un groupement époxy et trois groupements alkoxy, ces derniers étant directement liés à l'atome de silicium,  
B - Un hydrolysate d'un silane de formule (I)

15



20

dans laquelle T<sup>1</sup> et T<sup>2</sup> sont des groupements qui, par traitement hydrolytique du silane de formule (I), conduisent chacun à un groupement OH,

Z<sup>1</sup> et Z<sup>2</sup> sont des groupements organiques liés à l'atome de silicium par une liaison Si-C et qui ne comportent pas de groupements susceptibles de réagir sur les silanes hydrolysés présents dans la composition,

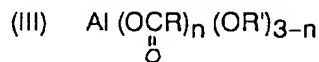
25

C - De la silice colloïdale,

D - Un composé de l'aluminium choisi parmi

- les chélate d'aluminium
- les composés de formule (III) ou (IV)

30



35

dans lesquelles

R et R' sont des groupements alkyles à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone,

R'' est un groupement alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée de 1 à 10 atomes de carbone, un groupement phényle, un groupement -

40



où R à la signification indiquée ci-dessus,

45

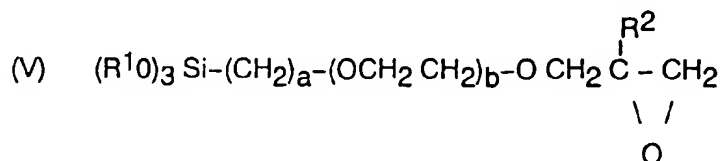
et n est un nombre entier de 1 à 3.

### 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend en outre, lorsque le composé de l'aluminium est un chélate d'aluminium, E) un solvant organique dont le point d'ébullition T à pression atmosphérique, est compris entre 70°C et 140°C.

50

### 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le silane à groupement époxy a pour formule (V)

55



dans laquelle

R<sup>1</sup> est un groupement alkyle de 1 à 6 atomes de carbone, préférentiellement un groupement méthyle ou éthyle,

R<sup>2</sup> est un groupement méthyle ou un atome d'hydrogène,

a est un nombre entier de 1 à 6,

b représente 0, 1 ou 2.

5

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le silane de formule (V) est le  $\gamma$ -glycidoxy-propyltriméthoxysilane.

10

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, dans la formule (I) du constituant B,

T<sup>1</sup> et T<sup>2</sup> sont des groupements alkoxy de 1 à 10 atomes de carbone,

Z<sup>1</sup> et Z<sup>2</sup> sont choisis parmi les groupements alkyles de 1 à 10 atomes de carbone et les groupements aryles de 6 à 10 atomes de carbone tels que le groupement phényle.

15

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le silane de formule (I) est choisi parmi le diméthylidiméthoxysilane, le diméthylidiéthoxysilane, le méthylphényldiméthoxysilane.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre un solvant alcoolique.

20

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les proportions en poids des différents constituants A, B, C, D et E présents dans cette composition sont:

- de 130 à 230 parties de constituant A
- de 20 à 150 parties de constituant B
- de 200 à 800 parties de constituant C
- de 5 à 20 parties de constituant D
- optionnellement, de 20 à 50 parties de E

25

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle renferme au moins 1 % en poids d'eau.

30

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'extrait sec théorique de cette composition renferme de 5 à 20 % en poids de matière solide provenant du constituant B.

35

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que ledit extrait sec théorique renferme de 8 à 16 % en poids de matière solide provenant du constituant B.

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée en ce que ledit extrait sec théorique renferme de 10 à 15 % en poids de matière solide provenant du constituant B.

40

13. Article en matériau organique porteur d'un revêtement anti-abrasion obtenu par durcissement d'une composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

14. Article revêtu selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit article comprend un polymère de di(al-lylcarbonate) de diéthylène glycol.

45

15. Article revêtu selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une lentille ophtalmique.

16. Article revêtu selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comporte, à la surface de son revêtement anti-abrasion au moins un revêtement anti-reflets.

50

17. Article revêtu selon la revendication 16, caractérisé en ce que le revêtement anti-reflets est constitué d'un film mono ou multicouche d'oxydes métalliques.

55



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 94 40 0476

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
D,X	FR-A-2 383 220 (TORAY INDUSTRIES) * revendications 1-4,9,13 * * page 1, ligne 1 - ligne 5 * * page 2, ligne 21 - page 3, ligne 15 * * page 5, ligne 10 - ligne 38 * ---	1-9	C09D183/06 C08J7/04 C08K5/00
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-101607 & JP-A-4 045 129 (DAIHACHI KAGAKU KOG KK.) 14 Février 1992 * abrégé * ---	1	
A	US-A-4 355 135 (JAMES R. JANUARY) * revendications 1,19,20,36,43 * ---	1	
A	FR-A-2 663 036 (NIPPON ARC CO. LTD.) * revendication 1 * ---	1	
A	EP-A-0 035 609 (SWEDLOW INC.) * revendications 1,5,10 * * page 2, ligne 32 - ligne 38 * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)  C09D C08J C08K C08L
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche <b>LA HAYE</b>		Date d'achèvement de la recherche <b>3 Juin 1994</b>	Examineur <b>Depijper, R</b>
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES  X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)